



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 21 454 A 1**

⑲ Aktenz ichen: P 44 21 454.5
⑳ Anmeldetag: 18. 6. 94
㉑ Offenlegungstag: 21. 12. 95

⑤ Int. Cl.⁸:
C 08 J 3/14
C 08 L 77/00
B 29 B 13/04
B 29 B 13/10
C 09 D 177/00
C 09 D 7/12
// B29K 77:00, C09D
177/02

DE 44 21 454 A 1

⑦ Anmelder:
Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦ Erfinder:
Wilczok, Norbert, 45472 Mülheim, DE; Dreske,
Gerhard, 45770 Marl, DE; Baumann, Franz-Erich, Dr.,
48249 Dülmen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Feinstpulvern

⑥ Für spezielle Beschichtungsverfahren werden Polyamid-Pulver mit sehr kleinen Korngrößen und hohen Schüttdichten benötigt.
Es wurde gefunden, daß Polyamide, die zunächst aus alkoholischer Lösung umgefällt und anschließend vermahlen werden, zu Produkten mit hohem Feinanteil und hohen Schüttdichten führen.

DE 44 21 454 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 051/395

5/32

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung sehr feiner Polyamid-Pulver durch Umfällen eines Homopolyamids oder eines einheitlich zusammengesetzten Copolyamids aus alkoholischer Lösung und anschließender Vermahlung des getrockneten Fällpulvers.

Beschichtungspulver auf Polyamid-Basis zeichnen sich durch ihre hohe Chemikalienbeständigkeit sowie sehr gute mechanische Eigenschaften aus. Dabei sind Pulver, die durch Umfällen aus ethanolscher Lösung erhalten werden, z. B. nach der DE-OS 29 06 647, hinsichtlich ihres Verarbeitungsverhaltens solchen Produkten überlegen, die aus einem Mahlprozeß, z. B. nach der DE-OS 15 70 392, erhalten werden, da die Fällung zu runderen und damit besser fluidisierbaren Partikeln führt. Außerdem besitzen Mahlpulver, wie man sie z. B. nach der DE-PS 28 55 920 erhält, eine breite Korngrößenverteilung, die einen hohen Klassieraufwand bedingt.

Das Fällverfahren stößt an seine technischen Grenzen, wenn danach Pulver mit einem hohen Feinanteil hergestellt werden sollen, wie sie für elektrostatisch aufgetragene Beschichtungen oder als Lackadditiv für Coil-Coating-Lacke o.ä. benötigt werden. Hierfür werden Pulver mit einer Kornobergrenze von 63 µm, z. T. auch von < 40 µm, benötigt, die in einem oder mehreren Klassierschritten aus dem gefällten und getrockneten Rohpulver abgetrennt werden müssen. Der im Rohpulver vorhandene Feinanteil ist naturgemäß begrenzt, was die Ausbeute an Nutzkorn vermindert. Zwar ist es nach der DE-OS 35 10 689 möglich, durch Anwendung niedriger Lösetemperaturen zu feinen Pulvern mit recht einheitlicher Korngröße zu gelangen, diese Produkte sind normalerweise durch niedrige Schüttdichten und hohe BET-Oberflächen gekennzeichnet und deshalb als Lackadditive nur bedingt einsetzbar. In diesen Fällen kann das Zumischen von niedrigschmelzenden Copolyamiden vorteilhaft sein, derartige Mischpräzipitate sind jedoch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung schlecht reproduzierbar. Es ist nach dem Stand der Technik nicht möglich, Feinstpulver aus Homopolyamiden mit den gewünschten hohen Schüttdichten durch Fällung oder Mahlung herzustellen.

Die Schüttdichte bei vergleichbarer Korngröße ist dabei ein Maß für die Morphologie des Pulverkorns. Überwiegend glatte Primärteilchen werden durch eine hohe Schüttdichte, überwiegend stark zerklüftete Primärteilchen durch eine niedrige Schüttdichte angezeigt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich Polyamid-Feinstpulver durch Umfällen eines Homopolyamids oder eines einheitlich zusammengesetzten Copolyamids aus alkoholischer Lösung und anschließender Vermahlung des getrockneten Fällpulvers herstellen lassen.

Die Homo- oder Copolyamide werden dabei unter Wärme in einem Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen gelöst, danach die Temperatur bis zur Übersättigung erniedrigt, anschließend wird die Suspension getrocknet und das getrocknete Pulver einem Mahlprozeß unterworfen.

Es war dabei nicht zu erwarten, daß die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eine hohe Schüttdichte aufweisen würden, da Mahlprozesse im allgemeinen zu zerklüfteten Primärteilchen führen.

Als Lösemittel für das Fällungsverfahren gemäß der Erfindung werden Alkohole mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise Ethanol, verwendet. Als Ethanol kann hierbei neben wasserfreiem Ethanol der übliche Alkohol eingesetzt werden, der bis zu 10 Gewichtsprozent Wasser und die üblichen Vergällungsmittel, wie z. B. Methylalkylketon, Petrolether, Pyridin, enthalten kann. Das Ethanol wird mindestens in der doppelten Gewichtsmenge des Polyamids eingesetzt. Vorteilhaft beträgt sie bei Wirbelsinterpulvern das Vier- bis Fünffache und bei Elektrostatikpulvern das Vier- bis Siebenfache, insbesondere etwa das Vier- bzw. 5,6-fache. Mit anderen Worten beträgt die Konzentration des Polyamids in der Lösung 35 Gewichtsprozent, vorteilhaft 25 bis 15, insbesondere etwa 20 bzw. 15 Gewichtsprozent. In diesen Konzentrationsbereichen erhält man ab der Fällung gut rührbare Suspensionen und außerdem eine gute Wärmeabführung.

In Anlehnung an die DE-OS 35 10 690 wendet man für die Fällung Lösetemperaturen von 135 bis 165°C, vorzugsweise von 140 bis 155°C, Abkühlraten von 10 bis 40 K/h, vorzugsweise 25 bis 35 K/h, sowie Fälltemperaturen von 100 bis 130°C, vorzugsweise von 105 bis 125°C, an. Im Hinblick auf die angestrebte Feinheit sind gemäß der DE-OS 35 10 691 hohe Rührerdrehzahlen vorteilhaft. Der Fällprozeß als solcher ist dem Fachmann bekannt, die für das jeweils umzufällende Polyamid am besten geeigneten Verfahrensbedingungen können durch Vorversuche leicht ermittelt werden.

Die Suspension wird bis zu der bei 20% Ethanolfeuchte einsetzenden Rieselfähigkeit des Produkts unter vermindertem Druck, Wandtemperaturen unterhalb 100°C sowie schonender mechanischer Bewegung, z. B. in langsam laufenden Schaufel- oder Taumeltrocknern getrocknet, um Grobgebildung durch Agglomeration zu vermeiden. Nach Erreichen der Rieselfähigkeit kann die mechanische Bewegung intensiver werden und die Temperatur im Trockner auf über 100 bis zu 150°C angehoben werden.

Geeignete Polyamide sind z. B. die Polymerisate von Lactamen mit einer C-Atomzahl ≥ 10 bzw. die Polykondensate der entsprechenden ω -Aminocarbonsäuren sowie die Polykondensate aus aliphatischen Diaminen und Dicarbonsäuren mit jeweils > 10 C-Atomen und Copolyamide aus den vorgenannten Monomeren. Bevorzugt wird hydrolytisch polymerisiertes PA 12 eingesetzt. Ungeregelte Polyamide eignen sich ebenso wie geregelte Polyamide; ihre relative Lösungsviskosität, gemessen in 0,5-%iger m-Kresollösung nach DIN 53 727 beträgt 1,4 bis 2,0, bevorzugt 1,5 bis 1,8.

Die Fällung kann auch in Gegenwart von Pigmenten, wie Titandioxid, Ruß, BaSO₄, ZnS, Cadmiumrot, Eisenoxid, oder Stabilisatoren, wie 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenylpropionsäure, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl-propionsäure-hexamethylendiamin-bisamid, -propionsäureester mit einem aliphatischen Alkohol mit 1 bis 18 C-Atomen, Tris-alkylphenyl-, Trisalkyl-, Tris-aryl- oder gemischten Estern der phosphorigen Säure, deren Alkylrest 1 bis 16 C-Atome enthält und geradkettig oder verzweigt ist, der in Gegenwart von Tensiden vorgenommen werden.

Nach der Fällung werden die Produkte mit sogenannten Sichter- und Gegenstrahlmühlen gemahlen. Die Bandbreite des Kornspektrums ist dabei nicht entscheidend. Das Mahlgut sollte jedoch, um einen erhöhten

Energieaufwand im Mahlschritt zu vermeiden, keine Korngrößen über 250 µm aufweisen.

Bei der Sichtertermühle wird zweistufig bei Temperaturen von < 50°C gearbeitet. Der bevorzugte Drehzahlbereich liegt zwischen 1200 bis 2400 Umdrehungen/Minute.

Bei der Gegenstrahlmühle ist die Temperatur eine Prozeßvariable. Es wird bei Temperaturen von 10 bis -80°C gearbeitet. Die optimalen Temperaturen liegen zwischen 10 und -20°C. Die Temperaturen und Drehzahlbereiche bei der Gegenstrahlmühle sind prozeßvariabel. Die optimale Drehzahl liegt zwischen 1200 und 3000 U/Minute.

Nach dem Mahlverfahren können Produkte in einem Kaltmahlschritt bei Temperaturen unter 10°C mit einem Kornanteil von mindestens 98 Gewichtsprozent < 63 µm, vorzugsweise < 40 µm erhalten werden. Es ist auch möglich, Produkte mit einem Kornanteil von mindestens 98 Gewichtsprozent < 32 µm nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen. Bei Raumtemperatur kann das Fällpulver auf einen Kornanteil von mindestens 98 Gewichtsprozent feiner als 40 µm vermahlen werden.

Die Schüttdichten der erfindungsgemäßen Produkte betragen > 230 g/l, vorzugsweise > 250 g/l.

Das erfindungsgemäße Pulver kann als Zusatz zu Coil-Coating-Lacken und zur Metallbeschichtung nach dem elektrostatischen Sprühverfahren verwendet werden.

Beispiel 1

Umfällung von ungeregeltem PA 12

400 kg ungeregeltes, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,62 und einem Endgruppengehalt von 75 mmol/kg COOH bzw. 69 mmol/kg NH₂ werden mit 1500 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1% Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 3 m³-Rührkessel (Ø = 160 cm) auf 145°C gebracht und unter Rühren (Blattrührer, Ø = 80 cm, Drehzahl = 85 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 124°C reduziert und unter kontinuierlichem Abdestillieren des Ethanols mit einer Kühlrate von 25 K/h bei derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 125°C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2 bis 3 K unter der Innentemperatur gehalten, bis bei 109°C die Fällung, erkennbar an der Wärmeentwicklung, einsetzt. Die Destillationsgeschwindigkeit wird soweit erhöht, daß die Innentemperatur nicht über 109,3°C ansteigt. Nach 20 Minuten fällt die Innentemperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigt. Durch weiteres Abdestillieren und Kühlung über den Mantel wird die Temperatur der Suspension auf 45°C gebracht und die Suspension danach in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird bei 70°C/400 mbar abdestilliert und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/85°C 3 Stunden nachgetrocknet.

Siebanalyse:

< 32 µm:	8	Gew.-%
< 40 µm:	17	Gew.-%
< 50 µm:	26	Gew.-%
< 63 µm:	55	Gew.-%
< 80 µm:	92	Gew.-%
< 100 µm:	100	Gew.-%

Schüttdichte:

433 g/l

Das so erhaltene getrocknete Aufgabegut wird über eine Dosierschnecke der Sichtertermühle zugeführt. In der Sichtertermühle wird bei 1650 U/Minute und bei Umgebungstemperatur das Aufgabegut gemahlen. Der eingesetzte Stickstoffvolumenstrom beträgt 1200 m³/h die Pressung 80 mbar.

Die Abscheidung des Feinstpulvers erfolgt über einen der Mühle nachgeschalteten Zyklon.

Die Siebanalyse des Feinpulvers ergab (nach DIN 53 734):

< 32 µm: 98,8%,

< 40 µm: 99,2%,

< 50 µm: 100%,

Schüttdichte (nach DIN 53 466): 330 g/l.

Beispiel 2

Umfällung von geregeltem PA 12

Man wiederholt Beispiel 1 mit einem PA 12-Granulat, das durch hydrolytische LL-Polymerisation in Gegenwart von 1 Teil Dodecandisäure/100 Teile LL erhalten worden ist: $\eta_{rel} = 1,60$, $[COOH] = 132 \text{ mmol/kg}$, $[NH_2] = 5 \text{ mmol/kg}$.

Mit Ausnahme der Rührerdrehzahl (100 Upm) entsprechen die Löse-, Fäll- und Trocknungsbedingungen dem Beispiel 1.

Schüttdichte:

425 g/l

Siebanalyse:

< 32 µm: 8 Gew.-%

< 40 µm: 27 Gew.-%

< 50 µm: 61 Gew.-%

< 63 µm: 97 Gew.-%

< 80 µm: 100 Gew.-%

Das Aufgabegut wird über eine Zellenradschleuse einer Gegenstrahlmühle zugeführt. Bei einem Gasdurchsatz von 710 m³/h, 0°C Mühlentemperatur und 3000 U/Minute wird das Pulver gemahlen. Über das Sichterrad erfolgt die Trennung in Grob- und Feingut, so daß über ein abschließendes Filter die Mahlgutabscheidung durchgeführt wird.

Die Siebanalyse liefert folgendes Bild:

< 6 µm: 23,7 %

< 12 µm: 52,3 %

< 16 µm: 74,1 %

< 24 µm: 99,2 %

< 32 µm: 99,6 %

Schüttdichte:

> 250 g/l

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Feinstpulvern als Beschichtungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die Homo- oder Copolyamide unter Wärme in einem Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen gelöst werden, die Temperatur bis zur Übersättigung erniedrigt, danach die Suspension getrocknet und anschließend das getrocknete Pulver einem Mahlprozeß unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol Ethanol verwendet, das Polyamid bei 135 bis 165°C löst und die Fällung bei 100 bis 130°C durchführt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fällpulver in einem Kaltmahlschritt bei Temperaturen unter 10°C auf einen Kornanteil von mindestens 98 Gewichtsprozent feiner als 63 µm vermahlt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fällpulver in einem Kaltmahlschritt bei Temperaturen unter 10°C auf einen Kornanteil von mindestens 98 Gewichtsprozent feiner als 40 µm vermahlt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fällpulver in einem Kaltmahlschritt bei Temperaturen unter 10°C auf einen Kornanteil von mindestens 98 Gewichtsprozent feiner als 32 µm vermahlt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fällpulver bei Raumtemperatur auf einen Kornanteil von mindestens 98 Gewichtsprozent feiner als 40 µm vermahlt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyamid Polyaurinlactam einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamidpulver eine Schüttdichte von > 230 g/l, vorzugsweise 250 g/l, aufweist.

9. Verwendung eines Polyamidpulvers nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Zusatz zu Coil-Coating-Lacken.

10. Verwendung eines Polyamidpulvers nach den Ansprüchen 1 bis 8 zur Metallbeschichtung nach dem elektrostatischen Sprühverfahren.